

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-100417

(P 2 0 0 2 - 1 0 0 4 1 7 A)

(43)公開日 平成14年4月5日(2002.4.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>1</sup> (参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P 5F051
C09B 57/10		C09B 57/10	5H032
H01L 31/04		H01L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全10頁)

(21)出願番号 特願2000-288066(P 2000-288066)

(22)出願日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 井波 かつき

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光半導体電極、および光電変換装置

(57)【要約】

【課題】 光（例えば太陽光）を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性および耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、光電変換装置を提供すること。

【解決手段】 金属酸化物半導体表面に、色素分子とHOMO（最高被占軌道）のエネルギーレベルが-7.5 eV以上である分子とが結合した超分子を担持してなることを特徴とする光半導体電極、および光電変換装置である。

## 【特許請求の範囲】

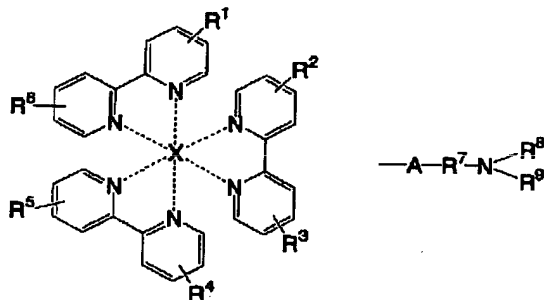
【請求項 1】 金属酸化物半導体表面に、色素分子と HOMO（最高被占軌道）のエネルギーレベルが  $-7.5 \text{ eV}$  以上である分子とが結合した超分子を担持してなることを特徴とする光半導体電極。

【請求項 2】 前記色素分子が、ルテニウムトリスビリジル錯体化合物、もしくはルテニウムビスビリジル錯体化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光半導体電極。

【請求項 3】 前記 HOMO（最高被占軌道）のエネルギーレベルが  $-7.5 \text{ eV}$  以上である分子が、トリフェニルアミン構造を分子内部に持つ化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光半導体電極。

【請求項 4】 前記超分子が、色素分子として下記一般式 (I) で示される化合物と、HOMO のエネルギーレベルが  $-7.5 \text{ eV}$  以上である分子として下記一般式 (II) で示される化合物と、が結合したものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の光半導体電極。

## 【化 1】



( I )

( II )

(一般式 (I) 中、X は遷移金属を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> は各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換或いは未置換のアリール基、置換或いは未置換のアリールオキシ基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (ここで n は 1～10 を示す。)、または一般式 (II) で示される基を示す。但し、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> の少なくとも 1 つは一般式 (II) で示される基を示す。)

(一般式 (II) 中、R<sup>5</sup> は置換或いは未置換の 2 価の芳香族基を示す。A は 2 価の結合基を示す。R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は、置換或いは未置換の芳香族基を示す。)

【請求項 5】 前記一般式 (I) における、X が Fe、Ru、または Os 原子であることを特徴とする請求項 4 に記載の光半導体電極。

【請求項 6】 少なくとも、請求項 1～5 のいずれかに記載の光半導体電極を備えることを特徴とする光電変換装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属酸化物半導体

の表面に特定の化合物を吸着させた光半導体電極およびそれを用いた光電変換装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 化石燃料の燃焼による地球温暖化や、人口の増加に伴うエネルギー需要の増大は、人類の存亡に関わる大きな課題となっている。太陽光はいうまでもなく、太古以来現在まで、地球の環境を育み、人類を含むすべての生物のエネルギー源となってきた。最近、無限でかつ有害物質を発生しないクリーンなエネルギー源として太陽光を利用することが検討されている。なかでも太陽光の持つ光エネルギーを電気エネルギーに変換するいわゆる太陽電池が有力な技術手段として注目されている。

【0003】 太陽電池用の光起電力材料としては、単結晶、多結晶、アモルファスのシリコンや、CuInSe、GaAs、CdS などの化合物半導体が使用されている。これらの無機半導体を用いた太陽電池は、10% から 20% と比較的高いエネルギー変換効率を示すため、遠隔地用の電源や携帯用小型電子機器の補助的な電源として実用化されている。しかしながら、冒頭に述べた化石燃料の消費を抑えて地球環境の悪化を防止するという目的に照らすと、現時点では無機半導体を用いた太陽電池は十分な効果を上げていたとは言い難い。というのもこれらの無機半導体を用いた太陽電池は、プラズマ CVD 法や高温結晶成長プロセスにより製造されており、素子の作製に多くのエネルギーを必要とするためである。また、Cd、As、Se などの環境に有害な影響を及ぼしかねない成分を含んでおり、素子の廃棄による環境破壊の可能性も懸念されている。

【0004】 この課題を解決する方法として、光半導体（光照射によりキャリアが生成される半導体）電解質溶液との界面でおきる光電気化学反応を利用した光電気化学的なエネルギー変換装置が期待されている。藤嶋らは水溶液中の酸化チタン電極に紫外光を照射すると、水が分解され酸素と水素が得られると同時に対極である白金との間に光電流が流れることを見出した (A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, 37 (1972))。

【0005】 このような光電気化学的なエネルギー変換装置は、太陽エネルギーから電気エネルギーを取り出すと同時に、無尽蔵の天然資源である水からクリーンな燃料としての活用が期待できる水素を発生するものであり、注目される。しかしながら酸化チタンはそのバンドギャップが  $3.0 \text{ eV}$  と大きく、太陽光のごく一部の紫外光のみしか利用できず効率の高い光-電気エネルギー変換は望めない。

【0006】 そこで大きなバンドギャップを有する酸化物半導体の表面に有機色素を吸着させて増感させることが検討されている (H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Jap., 50, 2533 (1

977)。増感色素としてシアニン色素やキサンテン系色素などの有機色素、トリス(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体などの有機金属錯体を吸着させて分光増感させることが試みられ、変換効率の向上に有効な方法であることが知られている(T. Osa, M. Fjihira, Nature, 264, 349 (1976), Brian O'Regan, Michael Grtzel, Nature, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号広報等)。さらに、

光の利用効率を高める目的で、大きな比表面積を有する酸化チタンを使用することが提案されている(特開平1-220380号広報)。また、増感色素の吸着密度を高める目的で、複数の孔径度数分布が複数のピークを有する金属酸化物多孔質体を半導体電極に用いること、またそのような金属酸化物多孔質体を作製する方法が提案されている(特開平11-144772号広報)。

【0007】しかしながら、上記の手法を用いても無機半導体を使用した太陽電池に比べ光電変換効率は低く、高効率、高耐久性でかつ作製の容易な光電変換装置は未だ提供されていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情を鑑みてなされたものであり、その目的は、光(例えば太陽光)を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性および耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、および光電変換装置を提供することをにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、

【1】金属酸化物半導体表面に、色素分子とHOMO(最高被占軌道)のエネルギーレベルが-7.5eV以上である分子とが結合した超分子を担持してなることを特徴とする光半導体電極である。

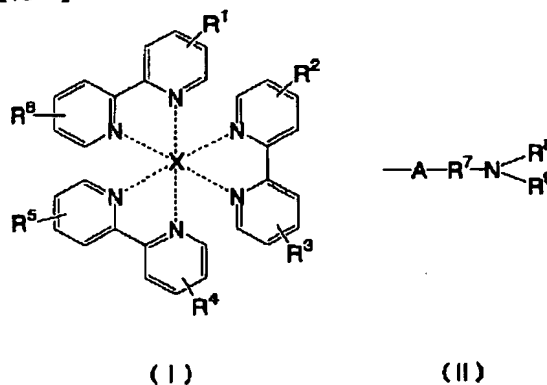
【0010】【2】前記色素分子が、ルテニウムトリスピリジル錯体化合物、もしくはルテニウムビスピリジル錯体化合物であることを特徴とする前記【1】に記載の光半導体電極である。

【0011】【3】前記HOMO(最高被占軌道)のエネルギーレベルが-7.5eV以上である分子が、トリフェニルアミン構造を分子内部に持つ化合物であることを特徴とする前記【1】又は【2】に記載の光半導体電極である。

【0012】【4】前記超分子が、色素分子として下記一般式(I)で示される化合物と、HOMOのエネルギーレベルが-7.5eV以上である分子として下記一般式(II)で示される化合物と、が結合したものであることを特徴とする前記【1】～【3】のいずれかに記載の光半導体電極である。

【0013】

【化2】



【0014】(一般式(I)中、Xは遷移金属を示す。R'～R'は各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換或いは未置換のアリール基、置換或いは未置換のアリールオキシ基、-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH(ここでnは1～10を示す。)、または一般式(II)で示される基を示す。但し、R'～R'の少なくとも1つは一般式(II)で示される基を示す。)

【0015】(一般式(II)中、R'は置換或いは未置換の2価の芳香族基を示す。Aは2価の結合基を示す。R'およびR'は、置換或いは未置換の芳香族基を示す。)

【0016】【5】前記一般式(I)における、XがFe、Ru、またはOs原子であることを特徴とする前記【4】に記載の光半導体電極である。

【0017】【6】少なくとも、前記【1】～【5】のいずれかに記載の光半導体電極を備えることを特徴とする光電変換装置である。

【0018】

【発明の実施の形態】【光半導体電極】本発明の光半導体電極は、金属酸化物半導体表面に、色素分子とHOMO(最高被占軌道)のエネルギーレベルが-7.5eV以上である分子(以下、「特定の機能性分子」ということがある)とが結合した超分子を担持してなることを特徴とする。本発明の光半導体電極は、金属酸化物半導体表面に、上記物性値を持つ特定の機能性分子を色素分子と結合させた超分子を担持させることで、光(例えば太陽光等)を効率的に利用可能で、かつ光電変換効率、安定性、耐久性に優れる。その理由は定かではないが、次のように考えられる。一般的に、光電変換装置(例えば色素増感型太陽電池等)においては、光を吸収した色素分子中に生成されたホールと電子を効率的に分離し、速やかに電子を光半導体電極側へ、ホールを逆に遠ざける側へ輸送することにより、電荷の再結合が防げ、効率的な増感効果が得られる。このため、本発明の光半導体電極においては、上記物性値を持つ特定の機能性分子を色素分子と結合させた超分子により、上記ホール・電子の電荷分離が速やかに実現さ

れ、結果として光半導体電極への電子の注入がスムーズに行われること、また、一度光半導体電極へ注入された電子のバックトランスファーによる再結合も防がれることにより、最終的には、高い光電変換効率、長期に渡り安定して得られると考えられる。また、本発明の光半導体電極は、上記超分子を金属酸化物半導体表面に担持させるため、安価にかつ容易に製造可能である。

【0019】超分子における色素分子としては、増感作用をもたらすものであれば如何なるものでも使用できるが、キサンテン系色素（例えばローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン等）、シアニン系色素（キノシアニン、クリプトシアニン等）、塩基性染料（例えばフェノサフラニン、チオシン、メチレンブルー等）、ポリフィリン化合物（例えばクロロフィル、亜鉛ポリフィリン、マグネシウムポリフィリン等）、錯化合物（例えばアゾ染料、フタロシアニン化合物、ルテニウムトリスピリジル錯化合物、ルテニウムビススピリジル錯体化合物等）、アントラキノ系色素、多環キノ系色素等が挙げられる。これらの中でも、ルテニウムトリスピリジル錯化合物、ルテニウムビススピリジル錯体化合物が、光電変換効率、安定性、耐久性等の観点から好ましい。

【0020】超分子における特定の機能性分子は、HOMO（最高被占軌道）のエネルギーレベルが $-7.5\text{ eV}$ 以上であるが、好ましくは $-7.4\sim-0.3\text{ eV}$ であり、より好ましくは $-7.4\sim-4.0\text{ eV}$ である。このHOMO（最高被占軌道）のエネルギーレベルが、 $-7.5\text{ eV}$ 未満であると、高い光電変換効率を得ることができない。

【0021】超分子における特定の機能性分子とは、超分子における色素分子の $\pi$ 共役系と飽和結合で結合された置換基を示す。具体的には、例えば、後述する化合物1の場合、色素分子がルテニウムトリスピリジル錯体化合物色素であり、この色素分子における $\pi$ 共役系（ベンゼン環）に飽和結合で結合されたトリフェニルアミン分子が、特定の機能性分子に相当する。また、特定の機能

性分子におけるHOMOのエネルギーレベルは、当該置換基における色素分子の $\pi$ 共役系と飽和結合で結合された部位をプロトンで置き換えたものの値を示す。

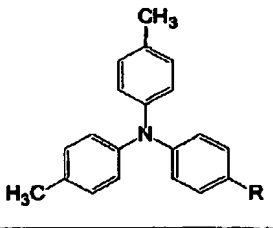
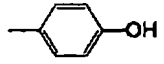
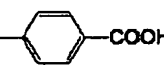
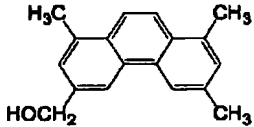
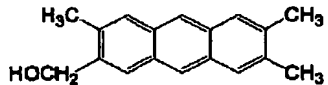
【0022】ここで、HOMOのエネルギーレベルは、既知の分子軌道法により求めるためであることができる。本発明においては、計算結果の精度と計算適用性の広さから、基底関数系にLANL2DZを用いた非経験的なHartree-Fock (HF) 計算 (Gaussian94パッケージ (Gaussian, Inc.) に記載) により求められた値を示す。この計算方法は、経験的パラメータを用いない非経験的分子軌道法の根幹を成す近似理論であり、A.サボ、N. S. オストランド著「新しい量子化学」(東京大学出版社) 第3章など、多くの教科書に詳細な解説がある。具体的には、N電子波動関数を用いた配置関数で近似し、変分原理によって最もよい1電子関数を求める方法がHartree-Fock (HF) 計算方法である。

【0023】超分子における特定の機能性分子としては、HOMOのエネルギーレベルが $-7.5\text{ eV}$ 以上であればいかなるものでも構わないが、例えば、多環芳香族化合物（例えばアントラセン、フェナントレン等）；含窒素複素環化合物（例えばインドール、カルバゾール等）；ヒドラゾン化合物；トリフェニルメタン系化合物；トリフェニルアミン系化合物；ベンジジン、エナミン系化合物；スチルベン系化合物；等が挙げられる。これらの中でも、トリフェニルアミン構造を分子内部に持つ化合物が、光電変換効率、安定性、耐久性等の観点から好ましい。

【0024】以下、超分子における特定の機能性分子の具体例を示すが、これに限定されるわけではない。これら具体例は、高い光電変換効率を示す観点から、特に好ましいものである。なお、これら具体例は、特定の機能性分子における色素分子の $\pi$ 共役系と飽和結合で結合された部位をプロトンで置き換えたものを示す。また、具体例と共に、HOMOのエネルギーレベルも示す。

【0025】

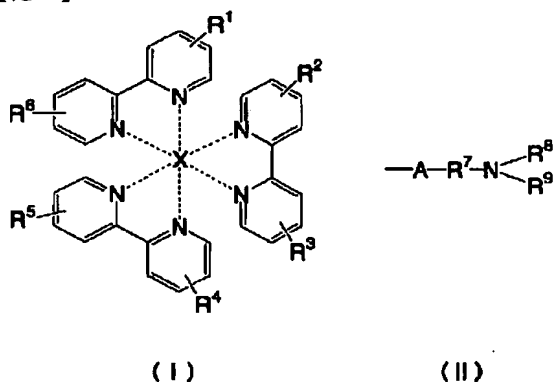
【化3】

構造式	R	HOMOエネルギー
	-CH <sub>2</sub> OH	-7.2424eV
	-OH	-7.1079eV
	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	-7.1863eV
		-7.0505eV
		-7.2595eV
		-7.3392eV
		-6.91011eV

【0026】超分子として、具体的には、色素分子として下記一般式(I)で示される化合物と、HOMOのエネルギーレベルが-7.5eV以上である分子として下記一般式(II)で示される化合物と、が結合したものであることが、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、安価にかつ容易に製造しうる観点から好ましい。この化合物は、化学的にきわめて安定であり、しかも金属酸化物半導体(特に酸化チタン等)の表面に強固に担持(吸着)し、容易に脱離しないため、該光半導体の特性は長期間安定に維持され、常に高効率に光電変換反応を行うことができる。このため、化学的安定性、耐久性に優れ、また金属酸化物半導体表面での保持性に優れており、これを金属酸化物半導体表面に担持させることで、電極として長期間にわたり安定かつ高効率に分光増感することができる。

【0027】

【化4】



【0028】一般式(I)中、Xは遷移金属を示す。R'<sup>1</sup>~R'<sup>6</sup>は各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換或いは未置換のアリール基、置換或いは未置換のアリールオキシ基、-OH、-COOH、-SO<sub>2</sub>H、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH(ここでnは1~10を示

す。)、または一般式(II)で示される基を示す。但し、R'<sup>1</sup>~R'<sup>6</sup>の少なくとも1つは一般式(II)で示される基を示す。

【0029】一般式(I)中、XはFe、Ru、またはOs原子を示すことが光電変換効率、安定性、耐久性等の観点から好ましい。R'<sup>1</sup>~R'<sup>6</sup>の少なくとも1つは一般式(II)で示される基を示すが、それ以外の基は、水素原子、メチル基、-COOH、-CH<sub>2</sub>OHを示し、且つその少なくとも1つは-COOHを示すことが好ましい。

【0030】一般式(II)中、R'<sup>1</sup>は置換或いは未置換の2価の芳香族基(例えば1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、4,4'-ビフェニレン基等)を示す。Aは2価の結合基を示す。R'<sup>7</sup>およびR'<sup>8</sup>は、置換或いは未置換の芳香族基(例えばフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3,4'-ジメチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、1-ビフェニル基、p-テルフェニル-1-イル基等)を示す。

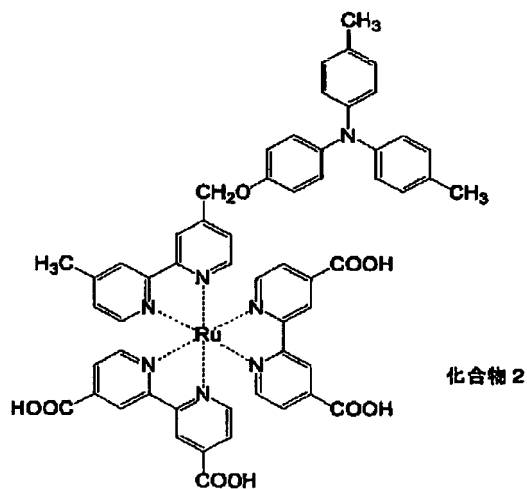
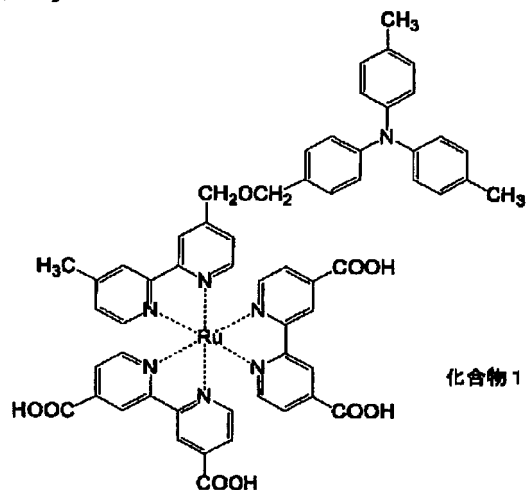
【0031】一般式(II)中、R'<sup>1</sup>は1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、4,4'-ビフェニレン基を示すことが好ましい。Aは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>、-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, (ここで、m及びnは各々独立に1~4の整数を示す)を示すことが好ましい。R'<sup>7</sup>およびR'<sup>8</sup>は、フェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3,4'-ジメチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、1-ビフェニル基、p-テルフェニル-1-イル基を示すことが好ましい。

9

【0032】以下、超分子の具体例（化合物1～4）として、特定の機能性分子としてトリフェニルアミン分子と、色素分子としてルテニウムトリスピリジル錯体化合物色素とが結合したものを以下に示すが、これらに限定されるわけではない。

【0033】

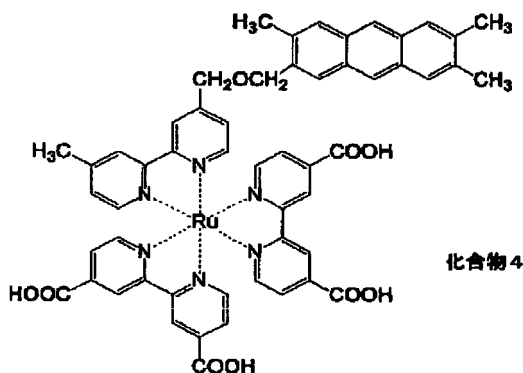
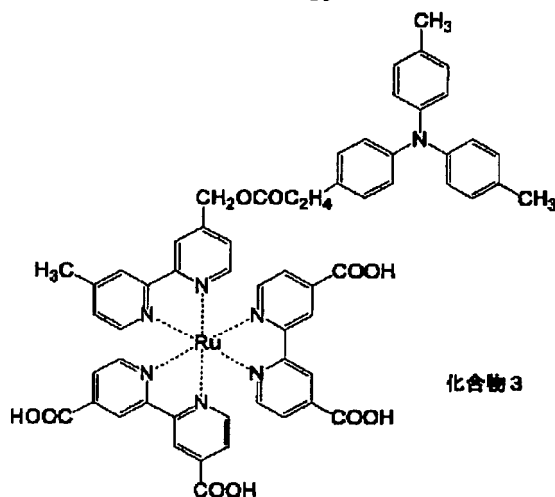
【化5】



【0034】

【化6】

10



【0035】金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。これらの中でも特に光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の理由から、酸化チタンが最も好ましい。これら金属酸化物半導体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。また、金属酸化物半導体の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、金属酸化物半導体のみからなる基材であってもよいし、あるいはITOガラス、ネサガラスなどの透明電極や、白金、銅、黒鉛などの板材またはメッシュ電極などの導電性基材上に金属酸化物半導体の薄膜層を形成した基材を用いてもよい。

【0036】本発明の光半導体電極においては、金属酸化物半導体表面に、超分子を担持させるが、好ましくは金属酸化物半導体表面に化学吸着されてなることが好ましい。例えば、超分子を溶媒に溶解させ、該溶液中に金属酸化物半導体（基材）を浸漬することにより容易に化学吸着させることができる。ここで用いられる溶媒としては、アルコール系溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなど）、ケトン系溶媒（例えばアセトン、メチルエチルケトンなど）、アミド系溶

媒（例えばN，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなど）、水、またはこれらの混合溶媒などが挙げられるが、特にN，N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、またはメタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒が好ましく用いられる。また、前記浸漬処理は室温で行ってもよく、あるいは吸着を促進するため必要に応じて適当な温度に加熱してもよい。浸漬処理後は、任意の溶媒により洗浄後、乾燥することにより所望の光半導体電極を得ることができる。なお、本発明において、超分子を担持させるとは、金属酸化物半導体表面に化学吸着などの化学的結合させることは勿論のこと、金属酸化物半導体上に、層状に積層させることも含む。

【0037】以上のようにして得られた本発明の半導体電極は、例えば、光電変換装置（例えば太陽電池等）や発光素子等の電極として好適に使用することができる。

【0038】（光電変換装置）

【0039】本発明の光電変換装置は、少なくとも、前記本発明の光半導体電極を備えることを特徴とする。本発明の光電変換装置は、太陽電池などの種々の光電変換装置として適用可能であるが、例えば、該電極と、対向電極と、該支持電極及び対向電極に接触してなる電解質と、を具備してなる構成であると、光電気化学光電池への適用となる。該支持電極と対向電極とからなる構成であるとショットキー型光電池への適用となる。これら、支持電極及び対向電極からなる一対の電極の少なくとも一方が、前記本発明の光半導体電極である。なお、本発明の光電変換装置は、その他、目的に応じて適宜選択した機器を備えていてもよい。

【0040】本発明の光電変換装置においては、支持電極側が本発明の光半導体電極である場合、その対向電極としては、酸化および還元に対して安定なものであれば特に限定されるものではなく、目的に応じて公知のものから適宜できる。例えば白金、金、黒鉛などの板材、あるいはITOガラス、ネサガラスなどの透明電極などから選択することができる。

【0041】本発明の光電変換装置においては、通常、一対の電極を通電可能に接続する接続手段を有するが、該接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、公知のリード線、あるいは各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜、または蒸着膜などが挙げられる。

【0042】本発明の光電変換装置において、光電気化

学光電池適用の場合、前記一対の電極に接触してなる電解質としては、特に制限はなく適宜選択することができ、例えば塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウムなどの塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどアルカリ類、硫酸、塩酸などの酸類またはその混合物の水溶液、あるいはアルコール、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒溶液を使用することができる。また、光電流特性の安定化を図る目的で、さらにヨウ化カリウムやp-ベンゾキノンなどの可逆的に酸化還元反応を生ずるレドックス剤を電解質溶液に添加してもよい。

【0043】本発明の光電変換装置においては、光電気化学光電池適用の場合、例えば互に通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせることができる。光を照射する電極は、前記本発明の光半導体電極であることが好ましい。具体的には、まず、本発明の光半導体電極と対向電極とを前記電解質溶液注に浸漬する。次に本発明の光半導体電極に、例えば300～850nmの波長域の単色光、またはその帯域を包含する白色光または多色光を照射すると、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0044】本発明の光電変換装置は、前記本発明の光半導体電極を用いることにより、酸化チタン等の金属酸化物半導体単独では利用できない可視域ないし近赤外光までが有効に利用され、その結果、太陽光などの光のエネルギーを高効率に電気エネルギーに変換することが可能になる。

【0045】

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

【0046】－合成例（化合物1の合成）－

下記化合物5（1.1g）および下記化合物6（2.7g）をN，N'-ジメチルホルムアミド500mlに溶解し、窒素気流下、約150℃で9時間攪拌を続けた。法令後、反応物をトルエンで希釈し、生じた沈殿を濾別、アセトンで洗浄後、乾燥して茶褐色の化合物1（300mg：理想収量の16%）を得た。なお、化合物1における色素分子に結合する分子のHOMOエネルギーレベル7.1863eVであった

【0047】

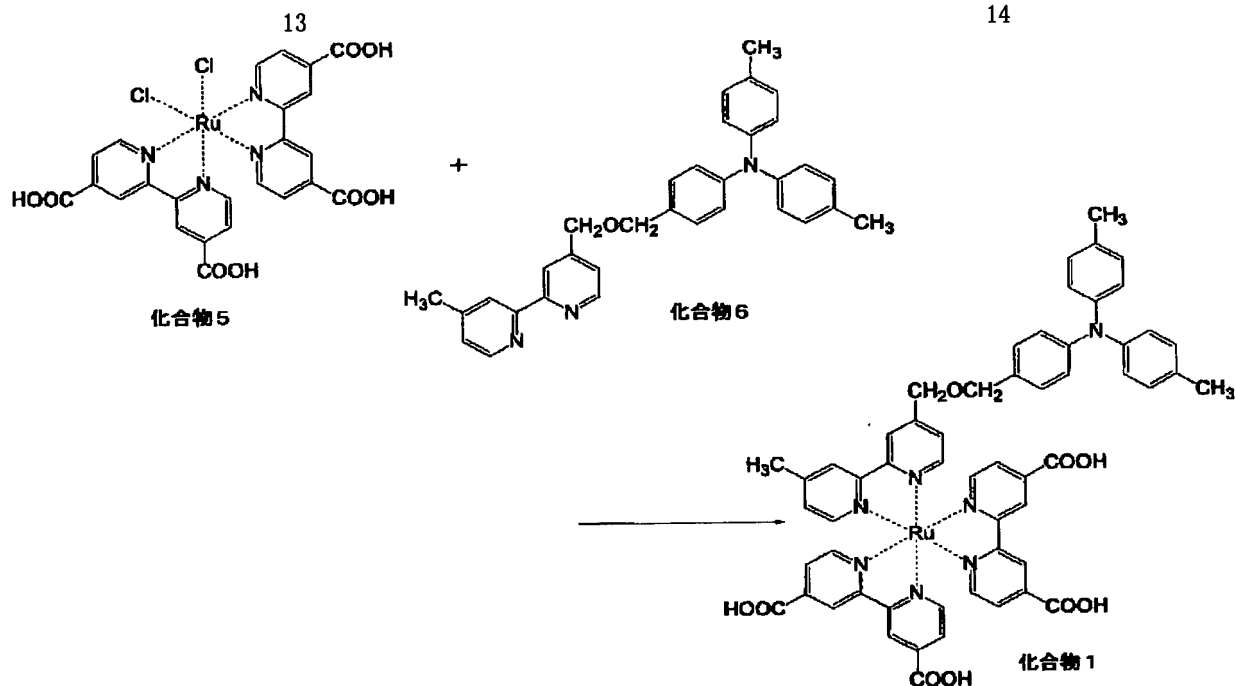
【化7】

10

20

30

40



【0048】（実施例1）オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、純水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）とから調製した溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に加えた。さらに攪拌を続けながら80℃に昇温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を得た。このコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で40mlまで濃縮した。

【0049】得られた酸化チタンコロイド溶液をITOガラス基板上にスピンコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操作を3回繰り返し、膜厚約1.0μmの酸化チタン膜を得た。得られた膜の結晶構造をX線回折法により確認したところアナタース型とルチル型の混合物であった。

【0050】得られた酸化チタン膜を担持したITOガラス基板を、上記合成例で得られた化合物1（100mg）をエタノール50mlに溶解した溶液に浸漬し、約70℃で12時間加熱した後、エタノールで洗浄し、自然乾燥させた。

【0051】その後、酸化チタン膜の被覆されていないITO膜上にリード線を接続し、基板端部およびリード線との接続部をエポキシ樹脂で被覆し、図1に示すような光半導体電極を作製した。具体的に、図1に示す光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITO層3、酸化チタン層4、および化合物（No. II-12）の色素層5を順次積層してなり、これらの積層面の端部およびリード線7との接続部は固着剤6としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されている。リード線7は、リード線保護用ガラス管8で保護されている。

【0052】得られた光半導体電極を用い、図2に示すような光電変換装置を作製した。具体的に、2に示す光

電変換装置は、上記作製した光半導体電極1、対向電極9として白金電極、参照電極10として飽和カロメル電極を、電解質溶液11を満たした透明ガラスセル13中に浸漬させた。電解質溶液11としては0.1M-硫酸ナトリウム/0.02M-ヨウ化カリウム水溶液を用いた。各々の電極は、接続手段としてリード線7を介してポテンシostat12に、それぞれ接続され通電可能になっている。

【0053】以上のように作製した光電変換装置において、前記光半導体電極の電位が参照電極に対して0Vになるように保持して、白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000ルクス（lux））、および450nmの単色光（1mW/cm<sup>2</sup>）を、それぞれ光半導体電極の裏側より照射し、この時の光電流の値をポテンシostatにより測定した。また1時間（h）連続照射後の光電流の値も測定した。その測定結果を表1に示した。

【0054】（実施例2）実施例1において、化合物1に代えて化合物3（色素分子に結合する分子のHOMOエネルギーレベル-7.1863eV）を用いた以外は、実施例1と同様にして半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0055】（実施例3）実施例1において、化合物1に代えて化合物4（色素分子に結合する分子のHOMOエネルギーレベル-6.91011eV）を用いた以外は、実施例1と同様にして半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0056】（比較例1）実施例1において、酸化チタ



ン層を形成した後、化合物 1 による吸着処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして光半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の測定を行った。その測定結果を表 1 に示した。

【0057】（比較例 2）実施例 1 において、化合物 1 に代えてトリス〔（2，2-ビビリジル）-4，4'-

ジカルボキシレート〕ルテニウムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして光半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の測定を行った。その測定結果を表 1 に示した。

【0058】

【表 1】

	色素に結合する分子の HOMOエネルギー	初期		白色光連続照射(1h)後	
		白色光	450nm	白色光	450nm
実施例1	-7.2424eV	17.8 $\mu$ A	9.1 $\mu$ A	13.1 $\mu$ A	6.2 $\mu$ A
実施例2	-7.1863eV	17.1 $\mu$ A	8.8 $\mu$ A	14.5 $\mu$ A	8.7 $\mu$ A
実施例3	-6.91011eV	14.5 $\mu$ A	6.2 $\mu$ A	11.0 $\mu$ A	4.6 $\mu$ A
比較例1	—	4.2 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A	3.9 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A
比較例2	—	14.8 $\mu$ A	5.2 $\mu$ A	9.1 $\mu$ A	2.9 $\mu$ A

【0059】これら実施例から、金属酸化物半導体の表面に特定の機能性分子を結合させた色素を吸着させることにより、長期に渡り安定して、高変換効率を示す光半導体電極、および光電変換装置を実現できることがわかる。また、安価にかつ容易に製造可能であることがわかる。

【0060】以上、本発明によれば、光（例えば太陽光）を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性および耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

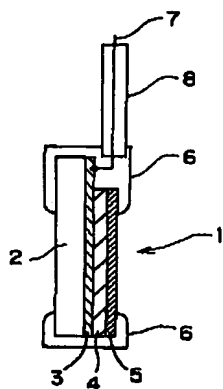
【図 1】 実施例において作製した光半導体電極の構造を示した概略構成図である。

【図 2】 実施例において作製した光電変換装置の構造を示した概略構成図である

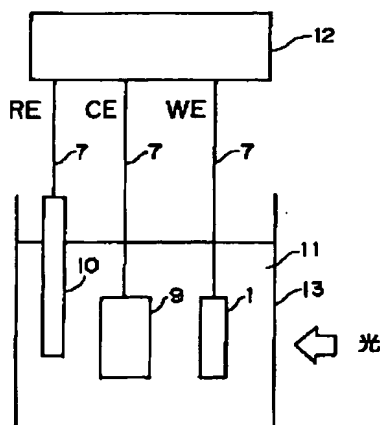
【符号の説明】

- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基材
- 3 ITO層
- 4 酸化チタン層
- 5 色素層
- 6 固着剤
- 7 リード線
- 8 リード線保護用ガラス管
- 9 対向電極
- 10 参照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンシヨスタット
- 13 透明ガラスセル

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 康浩  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS16 CC14 EE06 EE16  
EE17 EE20 HH08